Über
Onocerin,
ein Bestandtheil der Hauhechelwurzel
(Ononis spinosa).

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl.

Friedrich Alexander Universität

zu Erlangen

vorgelegt von

Anton Hipper

aus

Weilheim

(Oberbayern).

Kiel, 1891.

Druck von A. F. Jensen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535709_0047

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Über Onocerin,

ein Bestandtheil der Hauhechelwurzel

(Ononis spinosa).

Das Onocerin wurde zuerst von Hlasiwetz (Wien. acad. Ber. 15. 165) als ein Bestandtheil der Hauhechelwurzel aufgefunden und mit diesem Namen belegt.

Zu seiner Darstellung wird die Hauhechelwurzel mit Weingeist ausgekocht, der Auszug durch Abdestilliren des Alkohols zur Syrupconsistenz concentrirt und einige Tage stehen gelassen. Es finden sich dann Crystalle ausgeschieden, die man durch Pressen, Waschen mit kaltem Weingeist und Umcrystallisiren aus kochendem Weingeist reinigt. Es sind kleine äusserst zarte und dünne atlasglänzende Cryställchen ohne Geruch und Geschmack. Sie schmelzen beim Erhitzen und erstarren wieder crystallinisch, sind unlöslich in Wasser, lösen sich leicht in kochendem Weingeist und warmen Terpentinöl, wenig in Äther. Bei stärkerem Erhitzen an der Luft verbreiten sie einen an Mastix erinnernden Geruch und verbrennen dann mit gelber russender Flamme. Verdünnte Säuren und Alkalien sind ohne Einwirkung. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe. Die weingeistige Lösung fällt Metallsalze nicht. Hlasiwetz giebt die Zusammensetzung des Onocerins mit der Formel $C_{12} H_{20} O$ an. Hoffmann (Inauguraldissertation, Erlangen 1889) hat bei seinen Untersuchungen über die Bestandtheile von Ononis spinosa ebenfalls nach dem Verfahren von Hlasiwetz das Onocerin isolirt und dessen Eigenschaften im Allgemeinen festgestellt. Schmelzpunkt 204^0.

Da sich in der zur Verfügung stehenden Literatur weitere Angaben über das Onocerin nicht vorfanden, schien es von grossem Interesse, durch eingehende Experimentalstudien diesem Körper näher zu treten, und habe ich desshalb auf Veranlassung von Herrn Hofrath Prof. Dr. Hilger nachfolgende Untersuchungen aus-

geführt, welche dazu bestimmt waren, weitere Aufklärung über die chemische Charakteristik des Onocerins zu geben.

Da die von Hlasiwetz angegebene Methode der Darstellung von Onocerin keine genügende Ausbeute ergab, war das Bestreben zunächst dahingerichtet, diese Methode zu verbessern und wurden in dieser Beziehung verschiedene Versuche angestellt. Es wurde die Wurzel mit kochendem Alkohol extrahirt und der Rückstand nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Benzol in der Siedehitze ausgezogen. Beim Erkalten des Benzols schied sich schon eine ziemlich reine Masse ab, die durch nochmaliges Umcrystallisiren aus Benzol gar gereinigt wurde. Schliesslich wurde nach folgender Methode gearbeitet: Die entsprechend zerkleinerte und vollkommen getrocknete Hauhechelwurzel wurde mit kochendem Benzol erschöpft. Nach der Concentration des Benzols bis auf die Hälfte schied sich beim Erkalten desselben eine ansehnliche Menge des Onocerins in grauen Massen ab, die durch mehrmaliges Umcrystallisiren aus Benzol und Behandlung mit Thierkohle gereinigt wurden. Beim weiteren Eindampfen der Benzollösung zur Extractconsistenz wurde nochmals wenn auch unreineres Onocerin erhalten.

Das Onocerin besteht aus blendend weissen, atlasglänzenden kleinen zarten Nadeln, die sehr leicht, ohne Geruch und ohne Geschmack sind. Sie schmelzen bei 204°. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche blähen sie sich auf unter Verbreitung eines an Mastix erinnernden Geruchs und verbrennen mit leuchtender Flamme. Beim stärkeren Erhitzen im Reagircylinder sublimiren sie. In conc. Schwefelsäure sind sie mit gelber Farbe löslich, beim Erwärmen oder längeren Stehen färbt sich diese Lösung kirschroth; in conc. Salpetersäure sind sie ebenfalls löslich. Leicht löslich sind sie in siedendem Benzol und Alkohol, beim Erkalten sich wieder fast vollständig abscheidend, wenig löslich in Äther und Chloroform. Unlöslich ist das Onocerin in conc. Salzsäure, in verdünnten Säuren und Alkalien. Es reagirt in alkoholischer Lösung neutral und giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge. Es ist frei von Stickstoff. Die Elementaranalyse für das Onocerin ergab:

I. Aus 0,2306 Substanz

$0,6861\ CO_2$ und $0,2243\ H_2O$

oder $C = 81,12\ \%$

$H = 10,795\ \%$

II. Aus 0,1834 Substanz

$0{,}5465\ CO_2$ und $1{,}1787\ H_2O$

oder $C = 81{,}24\ \%$

$H = 10{,}796\ \%$

Das Mittel daraus

$C = 81{,}18\ \%$

$H = 10{,}795\ \%$

$O = 8{,}025\ \%$

Die Gewichte des C, H und O stehen also im Verhältnisse wie

$$\frac{81{,}18}{12} : \frac{10{,}795}{1} : \frac{8{,}025}{16}$$

Die aus diesem Verhältnisse berechnete Formel ist $C_{27}H_{43}O_2$.

Zur näheren Bestimmung der Zusammensetzung des Körpers wurden verschiedene Versuche vorgenommen:

Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

Zu dem Zwecke wurden 5,0 Onocerin mit einer Lösung von 20,0 chromsaurem Kali in 60,0 Wasser in eine tubulirte Retorte gegeben, und allmählich unter Umschütteln 27,0 conc. Schwefelsäure durch einen Tropfttrichter hinzugemischt. Erst nach einigem Erwärmen trat Einwirkung ein. Die Flüssigkeit färbte sich dunkel und es entstand ein an Styrax erinnernder Geruch; das Erhitzen wurde zwei Stunden fortgesetzt, sodann die Flüssigkeit zur Ermittlung, ob sich bei der Oxydation flüchtige Säuren gebildet, im Wasserdampfstrome destillirt. Das Destillat reagirte nur von der mit übergerissenen Schwefelsäure sauer, und konnte ausserdem keine Säure nachgewiesen werden.

Der Kolbeninhalt wurde sodann eingedampft und solange mit Äther ausgeschüttelt, bis eine auf einem Uhrglase verdunstete Probe des Ätherauszuges keinen Rückstand mehr hinterliess.

Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden durch Abdestilliren auf ein geringes Volumen gebracht und dann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schieden sich schon nach kurzer Zeit weisse seidenartigglänzende, würfelförmige Crystalle aus, welche durch mehrmaliges Umcrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wurden. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich schon beim Erkalten schöne weisse, nadelförmige Büschel aus.

Schmelzpunkt 182°.

Die Crystalle sind in Wasser vollständig unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol. Sie schmelzen beim Erhitzen und verbrennen dann mit gelber, russender Flamme, wie der ursprüngliche Körper. Die Elementaranalyse ergab für den Körper:

I. Aus 0,2633 Substanz

$$0{,}755\ CO_2 \text{ und } 0{,}2364\ H_2O$$

$$\text{oder } 78{,}199\ \%\ C$$

$$9{,}98\ \%\ H$$

II. Aus 0,2303 Substanz

$$0{,}6625\ CO_2 \text{ und } 0{,}2099\ H_2O$$

$$\text{oder } C = 78{,}45\ \%$$

$$H = 10{,}11\ \%$$

Das Mittel hieraus ist

$$C = 78{,}32\ \%$$

$$H = 10{,}04\ \%$$

$$O = 11{,}64\ \%$$

Die daraus berechnete Formel $C_{27}H_{41}O_3$ verlangt für

$$C = 78{,}45\ \%$$

$$H = 9{,}92\ \%$$

$$O = 11{,}62\ \%.$$

Betrachten wir die ursprüngliche Formel für Onocerin $C_{27}H_{43}O_2$, so sehen wir, dass zwei Wasserstoff ausgetreten und dafür ein Sauerstoff in die Verbindung eingetreten ist. Es scheint demnach, dass in dem Onocerin ein Sauerstoff als Hydroxyl gebunden ist; denn wäre er als Bindung eines Äthers vorhanden, so hätte durch die Oxydation eine Abspaltung, also ein Mindergewicht an Kohlenstoff erfolgen müssen. Der Austausch von zwei Atomen Wasserstoff gegen ein Atom Sauerstoff spricht für eine Säurebildung.

$$C_{26}H_{40}O\,CH_2OH + 2\ O$$

$$= C_{26}H_{40}O\,CO\,OH + H_2O.$$

Oxydation mit übermangansaurem Kali.

2,0 Onocerin wurden mit Wasser angeschüttelt, mit verdünter Kalilauge versetzt und allmählig eine Lösung von übermangansaurem Kali (1 : 100) zugegeben. Es fand auch in der Wärme geringe Reduction statt. Die Flüssigkeit wurde von dem abgeschiedenen Superoxydhydrat abfiltrirt und mit Äther ausgeschüttelt; der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten keinen Rück-

stand. Der oben erwähnte Niederschlag wurde mit Alkohol ausgekocht, filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten denselben Schmelzpunkt wie das Onocerin 204°.

Oxydation mit Chromsäure.

Zu einer Lösung von 5,0 Onocerin in 40,0 Eisessig wurde unter Erwärmen allmählig eine Lösung von 20,0 Chromsäure in Eisessig zugegeben; die Farbe der Flüssigkeit blieb auch nach längerem Erwärmen noch gelb, obwohl bei jedesmaligem Eintragen der Chromsäure Reduction stattfand. Nachdem die Lösung sodann mit Wasser verdünnt und mit Äther mehrmals ausgeschüttelt war, konnten die vereinigten ätherischen Auszüge bis auf ein geringes Volumen abdestillirt und die letzten Reste von Essigsäure, die in dem Äther gelöst waren, durch Abdampfen bis zur Trockene wegeschafft werden. Der durch Chromoxyd grün gefärbte Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht und mit kohlensaurem Natron versetzt. Auf Zugabe von Schwefelsäure zu der von dem abgeschiedenen Chromhydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit beobachtete man den Geruch nach Baldriansäure.

Wird der grün gefärbte Rückstand des oben erwähnten ätherischen Auszuges mit alkalischem Wasser aufgenommen, so geht er grösstentheils in Lösung; nach dem Ausschütteln dieser angesäuerten Lösung mit Äther und Verdunstenlassen desselben, bleibt eine harzartige Masse als Rückstand.

Um den durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhaltenen Körper näher zu charakterisiren wurden folgende Versuche angestellt.

Verdünnte Alkalien wirkten auch in der Wärme nicht ein auf in Wasser fein suspendirte Säure; desgleichen blieb auch alkoholische verdünnte Kalilauge selbst beim Kochen ohne Einwirkung: es schied sich beim Erkalten der Körper wieder unverändert ab. Erst beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung mit Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbade wurde eine Veränderung des Körpers herbeigeführt. Es entstand ein roth gefärbter zäher Rückstand, der sich durch mehrmaliges Auskochen und Auswaschen mit Wasser, bis das Wasser nicht mehr alkalisch reagirte, in eine gelbe spröde Masse verwandeln liess. Sie hinterliess

beim verbrennen auf dem Platinblech einen Rückstand, der feuchtes rothes Lakmuspapier blau färbte; es war demnach Salzbildung eingetreten.

Wie sich aber zeigte, war durch das Schmelzen mit conc. Alkali eine tiefer eingreifende Zersetzung verursacht worden. Wird nemlich eine alkoholische Lösung dieses Salzes mit Mineralsäuren versetzt, so scheidet sich ein gelbes Harz, beim Versetzen mit Essigsäure ein weisser Körper aus, dessen Schmelzpunkt bei 145^0 liegt. Wäre durch oben aufgeführte Behandlung mit Alkali ein Salz der ursprünglichen Säure gebildet worden, so hätte sich mit Säuren aus der Lösung des Salzes auch wieder ein Körper vom Schmelzpunkte 182^0, wie ihn die dargestellte Säure verlangt, ausscheiden lassen müssen.

Einwirkung von Essigsäureanhydryd.

Da die für Onocerin aufgestellte Formel 2 Atome Sauerstoff verlangt, die Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure aber nur zur Oxydation von einer Hydroxylgruppe führte, mithin der zweite Sauerstoff des Onocerins noch in unveränderter Bindung ist, so wurde zur näheren Bestimmung dieser Frage die Einwirkung von Essigsäureanhydrid zunächst durchgeführt.

Zu dem Zwecke werden 5,0 Onocerin mit 70,0 Essigsäureanhydrid in einem Kolben am Rückflusskühler zuerst am Dampfbade, bis Lösung eingetreten, und dann noch 3 Stunden auf der Gasflamme erhitzt, bis eine herausgenommene Probe in kaltes Wasser gegossen krystallinisch erstarrt. Sodann wird der ganze Kolbeninhalt langsam unter beständigem Umrühren (um die Masse fein vertheilt zu erhalten und das Auswaschen zu erleichtern) in kaltes Wasser gegossen. Die Masse erstarrt crystallinisch; es entsteht dabei ein scharfer senfölartiger zu Thränen reizender Geruch.

Das ausgeschiedene Produkt wird nun so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt hierauf in heissem Alkohol gelöst, aus dem es sich beim Erkalten desselben wieder ausscheidet. Durch wiederholtes Umcrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man schöne weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 210^0 liegt.

Zur Ermittelung der Zusammensetzung des erhaltenen Körpers wurde er verbrannt. Die Elementaranalyse ergab:

I. Aus 0,1721 Substanz

$0{,}4946\ CO_2$ und $0{,}1584\ H_2O$

oder $C = 78{,}38\,\%$

$H = 10{,}22\,\%$

II. Aus 0,213 Substanz

$0{,}6163\ CO_2$ und $0{,}2007\ H_2O$

oder $C = 78{,}92\,\%$

$H = 10{,}47\,\%$

Das daraus berechnete Mittel ist

$C = 78{,}65\,\%$

$H = 10{,}35\,\%$

$O = 11{,}0\,\%$

Die aus diesem Resultate berechnete Formel lautet $C_{29}H_{45}O_3$ und verlangt für

$C = 78{,}91\,\%$

$H = 10{,}2\,\%$

$O = 10{,}88\,\%$

Betrachten wir wieder die ursprüngliche Formel für Onocerin $C_{27}H_{43}O_2$, so sehen wir, dass in dem gebildeten Ester 2 Atome Kohlenstoff mehr vorhanden sind, es ist demnach nur eine Acetylgruppe eingetreten. Der Process der Essigsäureesterbildung wird also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_{26}C_{40}OCH_2OH + CH_3COOH$$

Onocerin Essigsäure

$$= C_{26}H_{40}OCH_2COOCH_3 + H_2O$$

Als Bestätigung für die Richtigkeit oben aufgestellter Formel für den Essigsäureester mögen noch folgende Angaben dienen.

Da durch Kochen mit verdünnten Alkalien die Ester verseift werden, d. h. der Ester einerseits in das Salz der Säure, aus der er gebildet wurde, anderseits in den ursprünglichen Alkohol zerlegt wird; so ist hiedurch eine Möglichkeit gegeben, die mit dem Alkohol zu einem Ester verbundene Säure zu berechnen. Die Verseifung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{26}H_{40}OCH_2 . COOCH_3 + KOH$$

$$= C_{26}H_{40}OCH_2OH + CH_3COOK.$$

Es wurde also eine genau abgewogene Menge des Esters in Alkohol gelöst mit einer genau abpipettirten Menge einer $^1/_{10}$ Normalkalilauge versetzt und längere Zeit, ca. eine Stunde, bei bedecktem Glase gekocht; dadurch wurde der Ester verseift und

ein Theil der überschüssig zugegebenen Kalilauge an die Essigsäure gebunden.

Die Flüssigkeit wurde jetzt mit Phenolphtaleinlösung bis zur Röthung versetzt, $^1/_{10}$ Normalsalzsäure zugegeben, bis die Farbe verschwand, und mit $^1/_{10}$ Normalkalilauge bis zur bleibenden Röthung zurücktitrirt.

Dadurch wurde die noch freie Kalilauge bestimmt; die Differenz aus der angewandten Menge und der titrirten giebt die Menge der gebundenen Kalilauge und wird daraus wie folgt die Essigsäure berechnet.

I. Angewandte Substanz

0,4995

wurden mit 20 ccm der $^1/_{10}$ Normalkalilauge versetzt. Die Titration ergab 9,3 ccm, also waren an die Essigsäure gebunden: 20,0 — 9,3 = 10,7 ccm.

1 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge entspricht 0,006 Essigsäure, also 10,7 ccm 0,0642 Essigsäure oder 12,85 %.

II. Die für 0,5198 Substanz beim Titriren ergebene Menge Kalilauge beträgt 8,6 ccm, also die gebundene 11,4 ccm, entsprechen 0,0684 Essigsäure oder 13,15 %.

Die für den Ester aufgestellte Formel verlangt 13,6 % Essigsäure.

Wäre auch der zweite Sauerstoff des Onocerins als Hydroxyl gebunden und mit Essigsäure ein zweiwerthiger Ester von der Formel $C_{27}H_{41}(CH_3COO)_2$ entstanden, was sich schon durch die Elementaranalyse durch bedeutendere Kohlenstoffzunahme (C_{31}) hätte ergeben müssen, so hätte man 24,84 % Essigsäure als Resultat bei der Titration erhalten müssen.

Einwirkung von Benzoylchlorid.

5,0 Onocerin werden mit 20,0 Benzoylchlorid in einem Kolben am Rückflusskühler zuerst am Dampfbade und dann noch 3 Stunden auf der offenen Flamme erhitzt, bis eine herausgenommene Probe in Wasser gegossen auf Zusatz von Alkohol erstarrt. Sodann wird der ganze Kolbeninhalt auf dieselbe Weise behandelt. Nachdem die ausgeschiedene Masse zuerst mit Wasser und dann mit kaltem Alkohol so lange gewaschen worden, bis keine Chlorreaktion mehr entsteht (mit salpetersaurem Silber), wird sie, da aus einer ätherischen Lösung keine einigermassen

reinen Krystalle erzielt werden können, in heissem Alkohol gelöst und längere Zeit mit Thierkohle digerirt. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheiden sich Krystalle in Nadeln aus, die nach dem Absaugen aus heissem Alkohol umkrystallisirt, und so als weisse Nadeln mit dem Schmelzpunkte 190° erhalten werden.

Die Elementaranalsyse ergiebt folgendes Resultat:

Aus 0,1927 Substanz

$$0,5724\ CO_2 \text{ und } 0,1629\ H_2O$$

$$\text{oder } C = 81,01\ \%$$

$$H = 9,39\ \%$$

$$O = 9,6\ \%$$

Die daraus berechnete Formel lautet

$$C_{34}H_{47}O_3$$

und verlangt

$$C = 81,11\ \%$$

$$H = 9,34\ \%$$

$$O = 9,54\ \%$$

Der chemische Vorgang ist ähnlich wie beim Essigsäureester:

$$C_{26}H_{40}OCH_2OH + C_6H_5COCl$$

Onocerin Benzyolchlorid

$$= C_{26}H_{40}OCH_2COOC_6H_5 + HCl.$$

Es bildet sich hierbei anstatt Wasser Salzsäure, welche wesentlich zur Esterbildung beiträgt.

Durch obige Resultate der Verbrennungen wird die Annahme, dass der Sauerstoff nur einmal als Hydroxyl vorhanden ist, bestätigt. Wäre auch der zweite Sauerstoff als Hydroxyl gebunden, so hätte nothwendigerweise noch eine zweite Benzoylgruppe in die Verbindung eintreten und dadurch ein bedeutend grösserer Kohlenstoffgehalt nachgewiesen werden müssen.

Erhitzen mit Zinkstaub.

Da dem Zinkstaub die Eigenschaft zukommt, beim Erwärmen reducirend zu wirken, so wurden 5,0 Onocerin auf's Innigste mit 60,0 Zinkstaub gemischt und in ein ca. 0,8 m langes schwer schmelzbares Glasrohr gebracht, das auf einer Seite zugeschmolzen war. Nachdem ein breiter Kanal geklopft war, wurde die Röhre mit zwei Peligotröhren verbunden, von denen die erstere durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt wurde und von der letzteren aus eine gebogene Röhre in einen mit Wasser gefüllten, oben mit

einem Hahne versehenen Glascylinder von unten eingeführt. Der Apparat schloss luftdicht. Durch allmäliges Erhitzen von hinten nach vorne auf einem Verbrennungsofen wurde die Gasentwicklung in Gang gesetzt.

Nachdem die Luft ausgetrieben war und eine in einem mit Wasser gefüllten Reagircylinder aufgefangene Probe des Gases beim Anzünden verpuffte, wurde dasselbe in den oben erwähnten Cylinder geleitet. Beim Erhitzen wurde, um eine Verkohlung der Substanz zu vermeiden, die Vorsicht beobachtet, dass die Flammen an keiner Stelle der Röhre länger als 5 Minuten brannten.

In den vorgelegten Peligotröhren wurden keine Gase verdichtet.

Der mit dem gewonnenen Gase gefüllte Cylinder wurde nun durch den Hahn mit einer vorne platinirten Löthrohrspitze verbunden und in einen weiten mit Wasser gefüllten Glascylinder eingestellt. Beim Öffnen des Hahnes strömte das Gas aus und konnte hier ohne Gefahr angezündet werden. Es brannte mit gelber leuchtender Flamme. Der abgekühlte Röhreninhalt wurde in einem Kolben am Rückflusskühler mit Äther extrahirt und das Filtrat verdunstet.

Der Filterrückstand wurde auf die gleiche Weise noch mit Alkohol behandelt. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten ein Harz, der alkoholische nichts. Das Harz wurde mit Alkohol ausgekocht und gab die Lösung weder mit Eisenchlorid eine Färbung noch mit einer concentrirten Pikrinsäurelösung einen Niederschlag.

Behandlung mit rauchender Salpetersäure.

Nachdem gewöhnliche Salpetersäure auch in der Wärme ohne Einwirkung auf Onocerin blieb, wurde es mit rauchender Salpetersäure versetzt; es trat sofort unter starker Stickstoffdioxyd-Entwicklung Lösung ein. Die Lösung wurde auf dem Dampfbade zur Trockene verdampft und dies Verfahren mehrmals wiederholt. Der gelbliche pulverförmige Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat frei von Salpetersäure war. Um zu ermitteln, ob Stickstoff in die Verbindung eingetreten war, wurde sie mit Natriummetall im Reagircylinder geschmolzen und dadurch in eine Cyanverbindung übergeführt, welche auf Zusatz

einer eisenoxydulhaltigen Eisenoxydlösung einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag gab.

Oxalsäure konnte in der Verbindung nicht nachgewiesen werden.

Ammoniakalische Kupferlösung verursachte einen grünen Niederschlag; eine alkalische Traubenzuckerlösung wurde auf Zusatz des Körpers in der Wärme schön roth gefärbt; Cyankalium gab ebenfalls mit ihm eine rothbraune Farbe beim Erwärmen, Reaktionen, welche auf die Bildung von Pikrinsäure schliessen lassen.

Die vorliegenden Thatsachen gestatten vorläufig noch nicht, über die Constitution des Onocerins Bestimmtes festzustellen.

Vorstehende Arbeiten wurden unter Leitung des Herrn Hofraths Prof. Dr. Hilger ausgeführt, und erlaube ich mir hier, für dessen freundliche Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.